

DOCKET NO.: 277751US0PCT

10/549278
JC17 Rec'd PCT/PTO 13 SEP 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tsutomu REIBA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/02211

INTERNATIONAL FILING DATE: February 25, 2004

FOR: METHOD FOR TREATMENT OF FILM OR SHEET

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2003-067813

DAY/MONTH/YEAR
13 March 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/02211.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/002211

25.2.2004

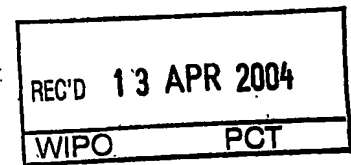
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月13日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-067813
[ST. 10/C]: [JP 2003-067813]

出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社

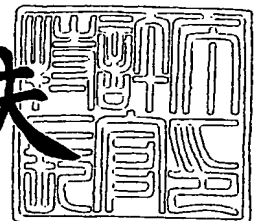


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3025013

【書類名】 特許願

【整理番号】 10391

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F232/00

C08J 5/18

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 禮場 強

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 中沢 和美

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 森 好弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 澤田 克敏

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 大嶋 昇

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085224

【弁理士】

【氏名又は名称】 白井 重隆

【電話番号】 03-3580-5908

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009564

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

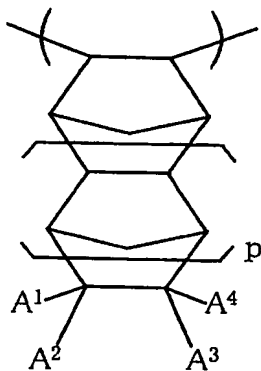
【発明の名称】 フィルムまたはシートの処理方法

【特許請求の範囲】

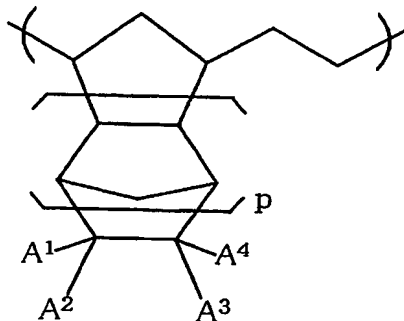
【請求項 1】 環状オレフィン系重合体を含むフィルムまたはシートを、過熱水蒸気に接触させることを特徴とするフィルムまたはシートの処理方法。

【請求項 2】 環状オレフィン系重合体として、下記一般式 (1-1) で表される構造単位 (a) または、下記一般式 (1-2) で表される構造単位 (b) を含む環状オレフィン系重合体を用いる請求項 1 に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

【化 1】



・ ・ ・ ・ ・ 式 (1-1)



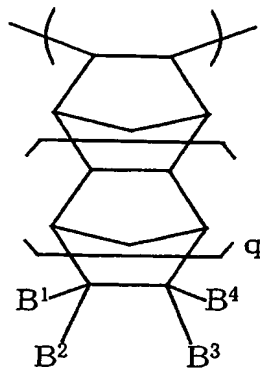
・ ・ ・ ・ ・ 式 (1-2)

〔式 (1-1) および (1-2) 中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基または炭素数 4 ～ 15 のシクロアルキル基である。また $A^1 \sim A^4$ には、 A^1 と A^2 、 A^1 と A^3 または A^2 と A^4 から形成されるアルキレン基、カルボイミド基、エステル基も含まれる。 p は 0 ～ 2 の整

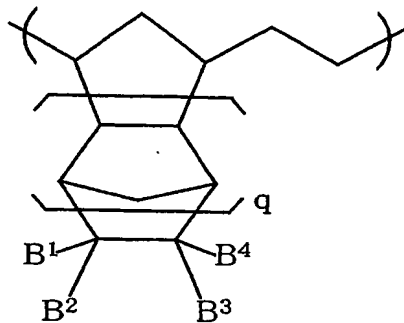
数を示す。]

【請求項3】 環状オレフィン系重合体として、請求項2記載の構造単位（a）と下記一般式（2-1）で表される構造単位（c）とを含む、または請求項2記載の構造単位（b）と下記一般式（2-2）で表される構造単位（d）とを含む環状オレフィン系重合体を用いる請求項1または2項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

【化2】



・ ・ ・ ・ ・ 式（2-1）



・ ・ ・ ・ ・ 式（2-2）

〔式（2-1）および（2-2）中、B¹～B⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、炭素数4～15のシクロアルキル基または加水分解性シリル基であり、B¹～B⁴の少なくとも一つは加水分解性シリル基である。また、B¹～B⁴には、B¹とB³またはB²とB⁴から形成されるアルキレン基も含まれる。qは0～2の整数を示す。〕

【請求項4】 処理温度において酸を発生させる化合物を併用する請求項1～3いずれか1項に記載のフィルムまたはシートの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、環状オレフィン系重合体などを含むフィルムまたはシートの処理方法に関する。さらに詳しくは、環状オレフィン系重合体などを含むフィルムまたはシートと過熱水蒸気とを接触させて処理することを特徴とするフィルムまたはシートの処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置あるいはタッチパネルなどの電子機器の高性能化、高密度化あるいは小型化などに伴い、これらに使用される光学用樹脂材料に対して要求される特性、例えば、透明性、複屈折、耐熱性、耐薬品性あるいは寸法安定性などが、従来に比べて厳しくなることが多くなってきた。

【0003】

複屈折が小さいフィルムまたはシートの製造方法としては、重合体を溶媒に溶解して得られる溶液を流延して、しかる後、溶媒を乾燥する、いわゆる溶液キャスト法（溶液流延法）が知られているが、寸法安定性を向上させるためにはフィルムまたはシート中に残存する溶媒を1重量%以下程度まで除去することが求められる。しかしながら、従来の溶液キャスト法で一般的に適用されている乾燥炉を使用した溶媒除去の場合、得られるフィルムまたはシート中の残留溶媒量を1重量%以下程度まで除去するためには、一次・二次乾燥といった多段の乾燥工程あるいは巨大な乾燥炉スペースを必要とし、多大のエネルギーと多大な労力が必要であった。

また、押出成形法などの熔融成形にて作製されたフィルムまたはシートは、通常、残留溶媒量が少ないが、使用する原料によってはフィルムまたはシート中に溶媒が残存することがあり、かかる場合には、同様に残留溶媒量を1重量%以下程度まで除去することが求められる。

一方、フィルムまたはシートの耐薬品性を改良する方法として、特定の環状オ

レフィン系樹脂を含むフィルムまたはシートを架橋させる方法が提案されている。すなわち、加水分解性官能基を有する環状オレフィン系樹脂を含むフィルムまたはシートを水の存在下で架橋する技術として、飽和水蒸気で処理する方法が提案されている（特許文献1）。しかるに、飽和水蒸気を使用する場合、高温で架橋するためには、その温度の蒸気圧に相当する水蒸気圧力条件で行うために非常に高い圧力が必要となり、設備が高価となって現実的でない。また、低い温度で架橋させようとするすると架橋時間が長くなる。

【0004】

【特許文献1】

特開 2003-48918 号公報（特許請求の範囲）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、残留溶媒量の少ない寸法安定性に優れた環状オレフィン系重合体系フィルムまたはシートを得るための処理方法、および耐薬品性に優れた架橋された環状オレフィン系重合体系フィルムまたはシートを得るための処理方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記従来の問題点を解決すべく鋭意検討を進めた結果、特定の環状オレフィン系重合体を含むフィルムまたはシートを、100～300℃、0.01～0.5MPaの過熱水蒸気を含むガスに接触させることにより、短時間でフィルムまたはシート中の残留溶媒を除去低減することができ、寸法安定性に優れた環状オレフィン重合体系フィルムまたはシートが得られることを見出した。

さらに、特定の環状オレフィン系重合体中に加水分解性シリル基を導入し、そのフィルムまたはシートに同処理を施すことで、残留溶媒量が少なく寸法安定性に優れるだけでなく、架橋が架かった耐薬品性に優れるフィルムまたはシートが短時間で得られることを見出し、本発明の完成に至った。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の内容について詳細に説明する。

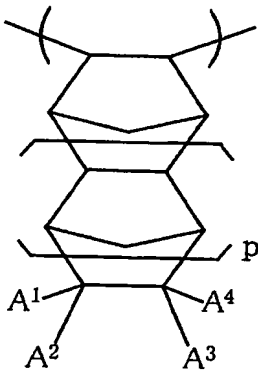
本発明において定義する過熱水蒸気とは、ある圧力のもとで蒸気と液体とが平衡を保ちうるための特定の温度以上に熱せられた水蒸気のことであり、一般的には過熱スチームあるいはスーパーヒートと称することもある。例えば、1気圧で100℃以上に熱せられた水蒸気は過熱水蒸気である。

【0008】

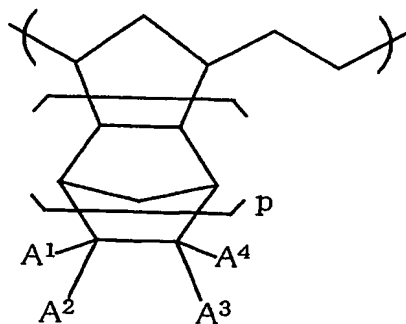
本発明において使用される環状オレフィン系重合体は、下記一般式(1-1)で表される構造単位(a)または下記一般式(1-2)で表される構造単位(b)を全構造単位中に70～100モル%含むものである。

【0009】

【化3】



・ ・ ・ ・ ・ 式(1-1)



・ ・ ・ ・ ・ 式(1-2)

【0010】

[式(1-1)および(1-2)中、A¹～A⁴はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール

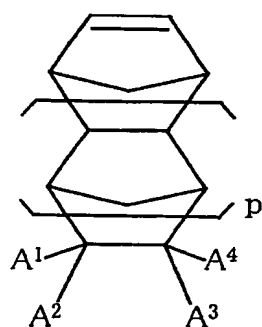
基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基または炭素数4～15のシクロアルキル基である。また $a \sim A^4$ には、 A^1 と A^2 、 A^1 と A^3 または A^2 と A^4 から形成されるアルキレン基、カルボイミド基、エステル基も含まれる。 p は0～2の整数を示す。]

【0011】

このような構造単位(a)は、下記一般式(3)で表される環状オレフィン化合物(以下、「特定の単量体(1)」という。)を付加重合することにより形成される。また、構造単位(b)は、「特定の単量体(1)」を開環重合し、さらに水素化することにより形成される。

【0012】

【化4】



・ ・ ・ ・ ・ 式(3)

【0013】

[式(3)中、 $A^1 \sim A^4$ および p は、式(1-1)および(1-2)における定義と同じである。]

【0014】

一般式(3)で表される「特定の単量体(1)」の具体例としては、例えば以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-メチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-エチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-プロピルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-ブチルービスクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、

5-ペンチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ヘキシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ヘプチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-オクチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-デシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ドデシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5, 6-ジメチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-メチル、5-エチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-フェニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-シクロヘキシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-シクロオクチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-クロロビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-エトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
N-フェニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボイミド、
N-シクロヘキシルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター5-エン-2, 3-ジカルボイミド、
5-メトキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-メチル-5-メトキシカルボニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5, 6-ジ(メトキシカルボニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー8-エン、
3-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー8-エン、
4-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー8-エン、
5-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー8-エン、
トリシクロ [4. 2. 1. 0^{2,5}] ノナー7-エン、

3-メチルトリシクロ [4. 2. 1. 0^{2,5}] ノナー7-エン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー9-エン、
トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2,9}] トリデカー11-エン、
テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
8-メチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
8-エチルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
8-メトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
8-エトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
8-メチルー8-メトキシカルボニルーテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー3-エン、
などが挙げられ、1種または2種以上用いられる。

【0015】

また、上記特定の単量体(1)ではないが、
5-ビニルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(1-ブテニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ビニリデン-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー3, 8-ジエン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー3, 9-ジエン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー4, 9-ジエン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー4, 8-ジエン、
トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2,9}] トリデカー7, 11-ジエン、
トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2,9}] トリデカー6, 11-ジエン、
トリシクロ [8. 2. 1. 0^{2,9}] トリデカー5, 11-ジエン、
などの環状ジオレフィン系化合物を付加重合または開環重合し、しかる後、側鎖に存在するオレフィン性不飽和結合を水素化することにより、構造単位(a)または構造単位(b)とすることができる。

【0016】

これらの単量体のうち好ましいものは、
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、
5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、
5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、
5-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、
5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 3, 8-ジエン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー 9-エン、
である。

また、endo 体を少なくとも 80% 以上含有する
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エン、
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 3, 8-ジエン、
トリシクロ [6. 2. 1. 0^{2,7}] ウンデカー 9-エン、
を用いて付加重合して得られる構造単位 (a) または、開環重合および水素化し
て得られる構造単位 (b) を全構造単位中に 10 モル% 以上含むことにより、高
い靱性の架橋されたフィルムまたはシートが得られる。

【0017】

本発明において使用される環状オレフィン系重合体中の A¹~A⁴ が水素原子お
よび/または炭化水素である構造単位 (a) または構造単位 (b) の割合が、全
構造単位中 70 モル% 以上、好ましくは 90 モル% 以上であると、該重合体の吸
水 (湿) 性が低くなり、また耐酸性が優れ好ましい。

【0018】

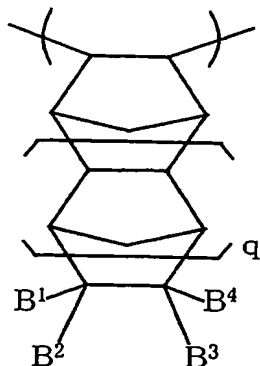
本発明の構造単位 (a) を含む環状オレフィン系重合体は、下記一般式 (2-
1) で表される構造単位 (c) が含まれてもよい。係る構造単位 (c) は下記一
般式 (4) で表される環状オレフィン (以下、「特定の単量体 (2)」という。
) を付加重合することにより形成される。

また、本発明の構造単位 (b) を含む環状オレフィン系重合体には、下記一般
式 (2-2) で表される構造単位 (d) が含まれてもよい。係る構造単位 (d)

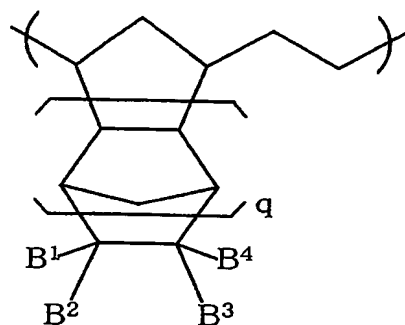
は「特定の単量体 (2)」を開環重合後、水素化することにより形成される。

【0019】

【化5】



・ ・ ・ ・ ・ 式 (2-1)



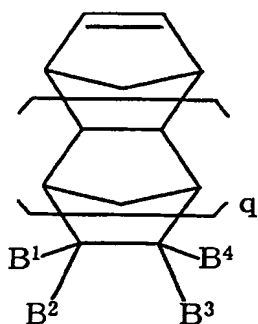
・ ・ ・ ・ ・ 式 (2-2)

【0020】

[式 (2-1) および (2-2) 中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数 4 ～ 15 のシクロアルキル基または加水分解性シリル基であり、 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも一つは加水分解性シリル基である。また、 $B^1 \sim B^4$ には、 B^1 と B^3 または B^2 と B^4 から形成されるアルキレン基も含まれる。 q は 0 ～ 2 の整数を示す。]

【0021】

【化6】



. 式(4)

【0022】

[式(4)中、 $B^1 \sim B^4$ および q は、式(2-1)および(2-2)における定義と同じである。]

【0023】

一般式(4)で表される「特定の単量体(2)」の具体例としては、例えば以下の化合物が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

5-トリメトキシシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-ジメトキシクロロシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-メトキシクロロメチルシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-ジメトキシクロロシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-メトキシヒドリドメチルシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン

、
 5-ジメトキシヒドリドシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-メトキシジメチルシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-トリエトキシシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-ジエトキシクロロシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-エトキシクロロメチルシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-ジエトキシヒドリドシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、
 5-エトキシジメチルシリル-ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、

- 5-エトキシジエチルシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-プロポキシジメチルシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリプロポキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリフェノキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリメトキシシリルメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ジメチルクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-メチルジクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ジエチルクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-エチルジクロロシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(2-トリメトキシシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(2-ジメトキシクロロシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(1-トリメトキシシリル) エチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(2-トリメトキシシリル) プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-(1-トリメトキシシリル) プロピル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリエトキシシリルエチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-ジメトキシメチルシリルメチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-トリメトキシプロピルシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
5-メチル-5-(3-トリエトキシシリル) プロポキシカルボニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
8-トリエトキシシリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ドデカ-3-エン、
8-メチルジメトキシシリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5. 17,10] ド

デカー3-エン、

【0024】

5- [1'-メチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-3', 3', 4', 4'-テトラフェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-3', 3', 4', 4'-テトラメチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-フェニル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-エチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1', 3'-ジメチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-3', 4'-ジメチル-2', 5'-ジオキサ-1'-シラシクロペンチル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-エチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1', 3'-ジメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル] メチル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、

5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シ

ラシクロヘキシル] エチルービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-フェニル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー1'-
 シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-4'-フェニル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシク
 ロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-4'-スピロシクロヘキシル-2', 6'-ジオキサー
 1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-4'-エチル-4'-ブチル-2', 6'-ジオキサー1
 ' -シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-3', 3'-ジメチル-5' メチレン-2', 6'-ジオ
 キサー1'-シラシクロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン
 、
 5- [1'-フェニル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] -
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-3'-フェニル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシク
 ロヘキシル] -ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シ
 ラシクロヘキシル] -7-オキサービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] -7
 -オキサービシクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 5- [1'-メチル-2', 7'-ジオキサー1'-シラシクロヘブチル] -ビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプター2-エン、
 8- [1'-メチル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シ
 ラシクロヘキシル] -テトラシクロ [4. 4. 0. 12,517,10] ドデカー3-
 エン、
 8- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] -テ
 トラシクロ [4. 4. 0. 12,517,10] ドデカー3-エン、
 などが挙げられる。これらの「特定の単量体(2)」は、1種または2種以上を
 組み合わせて用いることができる。

【0025】

本発明の環状オレフィン系付加型重合体に含まれる構造単位 (c) の割合は全構造単位中、0.5～30モル%、好ましくは1～20モル%、さらに好ましくは2～10モル%である。なお、構造単位 (c) の配列は、環状オレフィン系重合体中にランダム状、ブロック状など制限はないが、好ましくはランダム状である。

【0026】

上記構造単位 (c) の割合が0.5モル%未満の場合は、加水分解して生成するシロキサン結合による架橋の密度が小さく、本発明の処理後得られるフィルムまたはシートの耐薬品性や寸法安定性が不十分になる場合がある。一方、その割合が30モル%を超えると、シロキサン結合による架橋の密度が高すぎ、処理されたフィルムまたはシートが割れやすく靱性のないものとなる場合がある。

【0027】

本発明の環状オレフィン系付加型重合体には、さらに、「特定の α -オレフィン化合物」や「特定の共役ジエン」を付加重合、および必要に応じて水素化して得られる構造単位 (e) を導入することができる。

【0028】

このような「特定の α -オレフィン化合物」の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、トリメチルシリルエチレン、トリエチルシリルエチレン、スチレンなどが挙げられるが、好ましくはエチレンである。

「特定の共役ジエン化合物」の具体例として1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどが挙げられるが、好ましくは1,3-シクロヘキサジエン、シクロペンタジエンである。

これらの化合物は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】

「特定の α -オレフィン化合物」に由来する繰返し単位 (e) を重合体に導

入することにより、本発明の環状オレフィン系付加型重合体のガラス転移温度を制御することができる。本発明の環状オレフィン系重合体に含まれる繰り返し単位 (e) の割合は、環状オレフィン系重合体の全構造単位中、通常、0～25モル%、好ましくは0～20モル%である。なお、繰り返し単位 (e) の割合が25モル%を超えると、本発明の環状オレフィン系重合体のガラス転移温度が130℃以下と低くなり、耐熱性が低下することがあり好ましくない。

【0030】

本発明の環状オレフィン系付加型重合体の分子量は、ポリスチレン換算で、通常、数平均分子量が10,000～300,000、重量平均分子量が20,000～700,000、好ましくは数平均分子量が20,000～200,000、重量平均分子量が50,000～500,000、さらに好ましくは数平均分子量が50,000～150,000、重量平均分子量が100,000～300,000である。数平均分子量10,000未満、重量平均分子量が20,000未満の場合には、フィルムまたはシートとしたときに靱性に劣り、割れやすいものとなることがある。一方、数平均分子量が300,000を超え、重量平均分子量が700,000を超えると、溶液粘度が高くなり、溶液キャスト法による製膜の作業性や得られたフィルムまたはシートの表面平滑性などが悪くなることがある。

【0031】

また、本発明の環状オレフィン系付加型重合体のガラス転移温度は、100～450℃、好ましくは150～400℃である。該重合体のガラス転移温度が100℃未満の場合は、過熱水蒸気に接触させた際に変形することがあり、本発明の方法による架橋反応および残留溶媒の除去が困難となることがある。一方、450℃を超えると、得られるフィルムまたはシートの靱性がなく割れやすいものとなることがある。

【0032】

本発明の環状オレフィン系付加型重合体は、「特定の単量体 (1)」を主として用い、架橋形成のために「特定の単量体 (2)」を用い、さらに必要に応じてガラス転移温度の制御のために「特定の α -オレフィン化合物」または「特定の

共役ジエン化合物」を用いて製造される。

以下、その製造法について説明する。

【0033】

構造単位 (a) または構造単位 (c) を形成する付加型の重合触媒としては、下記 [1]、[2]、[3] に挙げられるパラジウム、ニッケル、コバルト、チタンおよびジルコニウムなどの単一錯体触媒や多成分系触媒が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0034】

[1] Pd、Ni などの単一錯体触媒

$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4] [\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{PhCN})_4] [\text{SbF}_6]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Pd}(\text{cycloocta},5\text{-diene})] [\text{PF}_6]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})] [\text{B}(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})] [\text{PF}_6]$ 、

$[(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})] [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta},5\text{-diene})] [\text{SbF}_6]$ 、

Toluene · Ni(C₆F₅)₂、Benzene · Ni(C₆F₅)₂、Mesitylene · Ni(C₆F₅)₂、Ethylether · Ni(C₆F₅)₂

などが挙げられる。

【0035】

[2] σ または σ 、 π 結合を有するパラジウム錯体と有機アルミニウムまたは超強酸塩の組み合わせによる多成分系触媒

・ジ- μ -クロロ-ビス (6-メトキシビシクロ [2.2.1] ヘプター-2-エン-endo-5 σ , 2 π) Pd と、メチルアルモキサシ (MAO と略す)、AgSbF₆、AgBF₄ から選ばれた化合物との組み合わせ、

・ $[(\eta^3\text{-アリル})\text{PdCl}]_2$ と AgSbF₆ または AgBF₄ との組み合わせ、

・ $[(1,5\text{-COD})\text{Pd}(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ と PPh₃ と NaB [3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₄ との組み合わせ、

などの組み合わせが挙げられる。

【0036】

[3] 以下に示した、1) ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、チタン化合物またはジルコニウム化合物から選ばれた遷移金属化合物、2) 超強酸、ルイス酸およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物、または3) 有機アルミニウム化合物、を含む多成分系触媒

【0037】

1) 遷移金属化合物

1) -1 ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物:

・ニッケル、パラジウムまたはコバルトの有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、 β -ジケトン化合物などから選ばれた化合物。

例えば、2-エチルヘキサン酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オレイン酸ニッケル、ドデカン酸ニッケル、ドデカン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ドデシルベンゼンスルホン酸ニッケル、ビス(アセチルアセトナート)ニッケル、ビス(エチルアセトアセテート)ニッケル、2-エチルヘキサン酸パラジウム、ナフテン酸パラジウム、ビス(アセチルアセトナート)パラジウム、ジブチル亜リン酸パラジウムなど。

・上記のニッケル、パラジウムの有機カルボン酸塩を六フッ化アンチモン酸、四フッ化ホウ素酸、トリフルオロ酢酸、六フッ化アセトンなどの超強酸で変性した化合物、

・ニッケルのジエンもしくはトリエン配位錯体。例えば、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、 $[(\eta^3\text{-クロチル})(1, 5\text{-シクロオクタジエン})\text{ニッケル}]$ ヘキサフルオロホスフェート、およびそのテトラフルオロボレート、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルオロメチル)]ボレート錯体、(1, 5, 9-シクロドデカトリエン)ニッケル、ビス(ノルボルナジエン)ニッケル、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケルなどのニッケル錯体など。

・ニッケルにP、N、Oなどの原子を有する配位子が配位した錯体。例えば、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロライド、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジブロマイド、ビス[N-(3-*t*-ブチルサリシリデン)フェニルアミネート]ニッケル、 $\text{Ni}[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}](\text{Ph})$ 、 $\text{Ni}(\text{OC}$

(C₆H₄) PPh) (H) (PCy₃)、Ni [OC(O) (C₆H₄) P] (H) (PPh₃)、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケルと PhC(O) CH=PPh₃との反応物、[2, 6-(i-Pr)₂C₆H₃N=CHC₆H₃(O) (Anth)] (Ph) (PPh₃)Niなどのニッケル錯体。

(ここで、Anthは9-anthracenyl、Phはphenyl、Cyはcyclohexylの略称である。)

などが挙げられる。

【0038】

1) -2 チタン化合物、ジルコニウム化合物:

[t-BuNSiMe (Me₄Cp)] TiCl₂、(Me₄Cp) (O-iPr₂C₆H₃)₂TiCl、(Me₄Cp) TiCl₃、(Me₄Cp) Ti (OBu)₃、[t-BuNSiMeFlu] TiMe₂、[t-BuNSiMeFlu] TiCl₂、Et (Ind)₂ZrCl₂、Ph₂C (Ind) (Cp) ZrCl₂、iPr (Cp) (Flu) ZrCl₂、iPr (3-tert-But-Cp) (Ind) ZrCl₂、iPr (Cp) (Ind) ZrCl₂、Me₂Si (Ind)₂ZrCl₂、Cp₂ZrCl₂、[CpはCyclopentadiene、IndはIndenyl、FluはFluorenylの略称である。]

などが挙げられる。

【0039】

2) 超強酸、ルイス酸化合物およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物

超強酸としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロ砒酸、トリフルオロ酢酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロホウ酸、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ホウ酸、テトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、ペンタフルオロプロピオン酸などが挙げられる。

ルイス酸化合物としては、例えば、三フッ化ホウ素とエーテル、アミン、フェノールなどとの錯体、三フッ化アルミニウムのエーテル、アミン、フェノールなどの錯体、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ボラン、などのホウ素化合物、三塩化アルミニ

ウム、三臭化アルミニウム、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムフロライド、トリ（ペンタフルオロフェニル）アルミニウムなどのアルミニウム化合物、ヘキサフルオロアセトン、ヘキサクロロアセトン、クロラニル、ヘキサフルオロメチルエチルケトンなどのルイス酸性を示す有機ハロゲン化合物、その他、四塩化チタン、ペンタフルオロアンチモンなどのルイス酸性を示す化合物などが挙げられる。

イオン性ホウ素化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレートなどが挙げられる。

【0040】

3) 有機アルミニウム化合物

例えば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドريد、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが好適に使用される。

【0041】

これら単一錯体触媒または多成分系触媒の成分は、以下の範囲の使用量で用い

られる。

ニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、チタニウム化合物およびジルコニウム化合物などの遷移金属化合物は単量体 1 モルに対して 0.02 ~ 100 ミリモル原子、有機アルミニウム化合物は遷移金属化合物 1 モル原子に対して 1 ~ 5, 000 モル、また超強酸、ルイス酸、イオン性ホウ素化合物は遷移金属化合物の 1 モル原子に対して 0 ~ 100 モルである。

【0042】

本発明の環状オレフィン系付加型重合体は、上記成分からなる単一錯体触媒または多成分系触媒を用い、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などから、1 種または 2 種以上選ばれた溶媒中で、-20 ~ 120 °C の温度範囲で重合を行うことにより得られる。

【0043】

一方、本発明の水素化された環状オレフィン系開環重合体は、構造単位 (b) を含み、「特定の単量体 (1)」を開環重合させた後にさらに水素化することにより製造される。また、上記環状オレフィン系開環重合体が、構造単位 (b) および構造単位 (d) を含む場合は、「特定の単量体 (1)」と「特定の単量体 (2)」を開環重合させた後にさらに水素化することにより製造される。

【0044】

本発明の構造単位 (b) および構造単位 (d) を含む水素化された環状オレフィン系開環重合体に含まれる構造単位 (d) の割合は、全構造単位中、0.5 ~ 30 モル%、好ましくは 1 ~ 20 モル%、さらに好ましくは 2 ~ 10 モル%である。

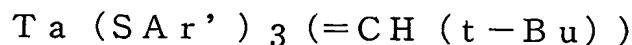
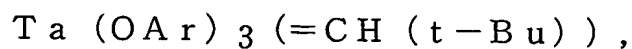
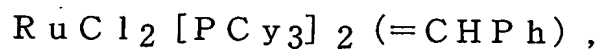
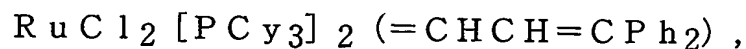
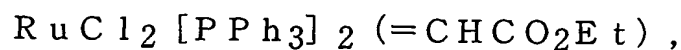
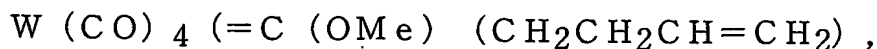
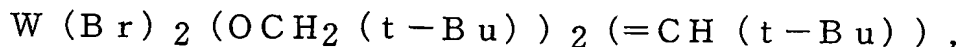
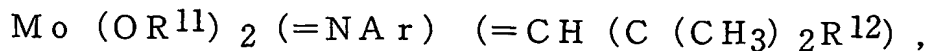
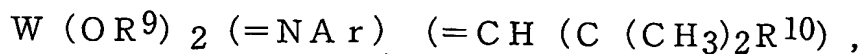
【0045】

開環重合に用いる重合触媒としては、以下に示すような 1) 単成分系触媒また

は 2) 多成分系触媒が用いられる。

1) 単成分系触媒としては、

ビスシクロペンタジエニル-3, 3-ジメチルチタナシクロブタン、ビスシクロペンタジエニル-3-t-ブチルチタナシクロブタンや、



[ここで、 $R^9 \sim R^{12}$ は炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基であり、 Ar および Ar' は芳香族置換基を表す。]などの化合物を挙げることができる。

【0046】

2) 多成分系触媒としては、(C-1) タングステン、モリブデン、レニウム、チタン、ハフニウムの化合物から選ばれた少なくとも1種と、(C-2) 周期律表IA、IIA、IIB、IIIA、IVAあるいはIVB族元素の化合物で金属-炭素結合、または金属-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種とを組み合わせるものが好適に使用され、必要に応じて、(C-3) 添加剤(活性向上剤)をさらに組み合わせたものであってもよい。

(C-1) 成分として適当なタングステン、モリブデン、レニウム、チタン、ハフニウムの化合物としては、これらのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシド、フェノキシド、カルボン酸塩、 β -ジケトン化合物、スルホン酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、シクロペンタジエニル錯体、インデニル錯体、ヒドリド錯体、およびそれらの誘導体、あるいはこれらの2種以上の組み合わせで使用されるが、タングステンおよびモリブデンの化合物は、特にアルコキシド、フェノキシド、ハロゲン化物、オキシハロ

ゲン化物が高い重合活性を示すことから好ましく使用される。

【0047】

(C-1) 成分の具体的な例としては、 WCl_6 、 WCl_5 、 WCl_4 、 WBr_6 、 WBr_4 、 $WOCl_4$ 、 $WOBr_4$ 、 $W(OC_6H_5)_6$ 、 $WCl_4(OCH_2CH_2Cl)_2$ 、 $WCl_2(OC_6H_5)_4$ 、 $WOCl_2[OC_6H_3-2, 6-(i-Pr)_2]_2$ 、 $WO(OC_6H_3-2, 6-Me_2)_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_3$ 、 $Mo(OC_2H_5)_5$ 、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $Mo(CO)_5(C_5H_5N)$ 、 $WCl_6 \cdot (C_5H_5N)$ 、 $ReOCl_3$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $TiCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $(\eta^5-C_5H_5)_2TiCl_2$ 、 $(\eta^5-C_9H_7)_2TiCl_2$ などが挙げられる。これらは、1種で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0048】

(C-2) 成分の具体例として、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、シクロペンタジエニルリチウムなどの有機リチウム類、シクロペンタジエニルナトリウムなどの有機ナトリウム類、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ハロゲン化エチルマグネシウム、ハロゲン化ブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム類、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、水素化ジアルキルアルミニウム、アルキルアルミノキサンなどの有機アルミニウム類、ジアルキル亜鉛などの有機亜鉛類、テトラアルキルスズ、テトラフェニルスズなどの有機スズ類、水素化リチウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化アルミニウムなどの金属水素化物類などを使用することができる。(C-2) 成分は、(C-1) 成分に対し、金属原子に換算したモル比で好ましくは1~100倍、より好ましくは2~30倍の範囲で用いられる。

【0049】

(C-3) 成分の活性向上剤は、開環重合の活性をより向上させるために必要に応じて用いられ、具体例としては、水、酸素、アセトアルデヒド、アセトアルデヒドジエチルアセタール、エチレンオキシド、エピクロルヒドリン、N-ニト

ロソジメチルアニリン、テトラブチルアンモニウムクロライド、N-ニトロソジフェニルアミン、三臭化アルミニウムなどを挙げることができる。添加量について特に制限はなく、種類により添加量は異なるが、(C-1)成分に対して、モル比で、0.005倍～10倍の範囲で用いられ、好ましくは0.01～2倍の範囲で用いられる。

【0050】

開環重合反応の溶媒としては、ペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、ブタン、2-メチルブタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、ニトロメタンなどの極性溶媒から1種または2種以上選ばれて用いられる。また、溶媒の使用量は単量体に対し、重量で1～20倍の範囲であることが望ましい。

【0051】

開環重合の方法として、窒素、またはアルゴン雰囲気下で反応容器に溶媒と「特定の単量体(1)」と「特定の単量体(2)」からなる単量体成分と、必要に応じてエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィンやビニルエーテル、チオビニルエーテル、酢酸ビニルなどから選ばれた分子量調節剤を仕込み、 -20°C ～ 100°C の範囲の温度に重合系を設定する。次に、上記触媒成分を添加して -20°C ～ 120°C の範囲で重合を行う。

触媒成分の添加量は、遷移金属原子1グラム原子当たりで単量体成分の合計が100～100,000モルとなるような範囲にあることが好ましい。これらの重合操作はバッチ式でも連続式でも行うことができる。

また、「特定の単量体(1)」または「特定の単量体(2)」のいずれかを先に重合し、他を重合操作中に反応容器へと段階的あるいは連続的に導入する方法、傾斜またはブロック状に組成分布のある重合体を得ることもできる。

【0052】

重合の停止は、水、アルコール、有機酸、炭酸ガス、アルデヒド化合物、ケト

ン化合物などから選ばれた化合物により行われる。必要なら重合反応混合物からの重合触媒残さの分離・除去を行ってよく、公知の方法を適宜用いてよい。例えば、重合反応混合物へと塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸や、マレイン酸、フマル酸などの有機酸を添加し、水やアルコールの溶液で洗浄する方法などが挙げられる。また、触媒残さは珪藻土、アルミナ、シリカ、活性炭などの吸着剤を用いての吸着や、フィルターなどによるろ過操作によって除去することもできる。重合体は、重合体溶液をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどから選ばれたアルコールやその他の貧溶媒中にて凝固し、減圧および／または加熱乾燥することにより得られる。この工程で、重合体溶液に残存する未反応モノマーも除去される。

【0053】

分子中のオレフィン性不飽和結合を水素添加するための水素化反応には、重合後の開環重合体溶液をそのまま用いてもよいし、触媒残さや残単量体を除去した重合体の溶液を用いてもよい。

水素化反応は、水素圧 1.0～15 MPa の範囲、温度 50～200℃ の範囲で行われる。水素化触媒としては、不均一系のシリカ、アルミナ、ゼオライト、ケイソウ土、マグネシア、カーボン、炭酸カルシウムなどから選ばれた担体にパラジウム、白金、プラチナ、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、ニッケルから選ばれた金属が担持された不均一触媒、あるいはオクタン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト／トリエチルアルミニウム、オクタン酸コバルト／*n*-ブチルリチウム、ビスシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド／ジエチルアルミニウムクロライド、酢酸パラジウム／トリエチルアルミニウム、トリス（トリフェニルホスフィン）クロロロジウム、トリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリド・カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリトリルホスフィン）ヒドリド・カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリキシリルホスフィン）ヒドリド・カルボニル・クロロ・ルテニウム、トリス（トリシクロヘキシルホスフィン）ヒドリド・カルボニル・クロロルテニウム、トリス（トリフェニルホスフィン）ジヒドロ・カルボニル・ルテニウム、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロルテニ

ウムなどの均一系触媒が好適に用いられる。

水素化触媒は、通常、開環重合体に対し、遷移金属原子換算で 1 0 ~ 1 , 0 0 0 p p m の範囲で使用される。

【 0 0 5 4 】

水素添加された開環重合体は、分子中のオレフィン性不飽和結合の水素化率が高いほど優れた熱安定性を有するものとなる。その結果、脱溶媒工程、ペレット化工程、製品の成形加工工程などにおいて、加熱による熱劣化や酸素による劣化などを低減することができる。

水素化率は、通常、9 5 % 以上、好ましくは 9 9 % 以上、さらに好ましくは 9 9 . 5 % 以上である。水素化率が 9 5 % 未満の場合には、耐熱劣化性が不十分になる場合がある。

なお、本発明でいう水素化とは、分子内のオレフィン性不飽和結合に対する水素化であり、分子内に芳香族基が存在する場合、かかる芳香族基の水素化は含まない。かかる芳香族基が水素化されずに残存した方が、光学特性や耐熱性の点で有利な場合もある。

【 0 0 5 5 】

本発明の水素化された環状オレフィン系開環重合体の分子量の範囲は、環状オレフィン系付加型重合体と同様である。また、そのガラス転移温度は、1 0 0 ~ 3 0 0 ℃、好ましくは 1 5 0 ~ 2 5 0 ℃である。該重合体のガラス転移温度が 1 0 0 ℃未満の場合は過熱水蒸気に接触させた際に変形することがあり、本発明の方法による架橋反応および残留溶媒の除去が困難となることがある。一方、3 0 0 ℃を超えると、得られるフィルムまたはシートの靱性がなく割れやすいものとなることがある。

【 0 0 5 6 】

本発明において、過熱水蒸気を含むガス組成物と接触させるためのフィルムまたはシートは、溶融押出法、インフレーション法あるいは溶液キャスト法などの公知の方法で製造されるが、表面性に優れ光学歪みが小さいので溶液キャスト法により製造されたものが好ましい。

溶液キャスト法の一般的な工程としては、まず、加水分解性シリル基を

含む環状オレフィン系重合体および溶剤、必要に応じて酸化防止剤あるいはレベリング剤などの添加剤や配合剤を含む環状オレフィン系重合体溶液組成物（以下、「キャストイング用組成物」という。）を調製し、しかる後、金属ベルト、金属ドラムあるいはプラスチックフィルムなどの支持体上にキャストイング用組成物を流延して乾燥し、その後支持体を剥離し必要に応じてさらに乾燥する一連の工程が例示できるが、本発明はこの例示に限定されるものではない。なお、キャストイング用組成物の流延方法（製膜するための塗布方法）は特に限定されるものではなく、はけやブラシを用いた塗布、スプレーによる吹き付け、スクリーン印刷法、フローコーティング法、ダイコーターなどのコーターを用いて塗布する方法、スピンコート法あるいはディッピング法など公知の方法を適用できる。

【0057】

本発明において、環状オレフィン系重合体のフィルムまたはシートを溶液キャスト法により製造するために用いる溶媒としては、該環状オレフィン系重合体が溶解し均一相を形成するもの（以下、「良溶媒」ともいう。）であれば特に制限はないが、好ましくは25℃において固形分濃度が10～30重量%でも均一に溶解できるものである。

【0058】

沸点の低い溶媒はフィルムまたはシートを形成する際、乾燥しやすいが、溶媒の揮発が速すぎ、表面のムラができやすい。一方、沸点の高い溶媒は乾燥しにくいフィルムまたはシートの表面のムラはできにくい。このため、沸点の異なる溶媒2種以上からなる混合溶媒を用いてもよい。

また、該環状オレフィン系重合体が析出しない範囲内で、該環状オレフィン系重合体を溶解しない溶媒（以下、「貧溶媒」ともいう。）を良溶媒に添加してもよい。

【0059】

該重合体の「良溶媒」、「貧溶媒」は、構造単位、特に構造単位（a）の種類により異なる。

上記良・貧溶媒としては、例えば、シクロペンタン、シクロペンテン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、ジ

メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、エタノール、イソプロピルアルコールブタノールなどのアルコール、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステルなどが挙げられ、本発明の環状オレフィン系重合体の溶解性により、良溶媒もしくは貧溶媒として使用する。

【0060】

本発明のキャスト用組成物における環状オレフィン系重合体の濃度は5～60重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。該重合体の濃度が薄いとフィルムまたはシートの厚さの調整が困難であり、一方、濃度が濃すぎると粘度が高くなり、溶液キャスト法による製膜の作業性や得られたフィルムまたはシートの表面性などが悪くなることがある。

【0061】

本発明における環状オレフィン系重合体溶液の組成物には、所望により、他の樹脂やフェノール系やリン系の酸化防止剤、紫外線防止剤、Si、Ti、Al、Zrなどの酸化物、アルコキシド化合物、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライトなどの層状粘土鉱物などを配合することができる。また、コート層の表面粗さを小さくするためにはフッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコーン系レベリング剤などを用いることができる。これらレベリング剤の添加量は、溶媒と相溶性が良いものが好ましく、キャスト用組成物中の添加量は1～50, 000 ppmの範囲である。

【0062】

一般的に、フィルムまたはシートを乾燥する方法としては、多段階に乾燥温度を30～50℃の低温から50～150℃の高温に昇温する方法が適用されるが、この方法では残留溶媒量を1重量%以下にまで低減させるには長時間かかり、フィルムまたはシートが劣化する場合がある。

本発明においては、一次乾燥したフィルムまたはシートを支持体から剥離した後、そのフィルムまたはシートを過熱水蒸気を含むガスに接触して残留溶媒量を5重量%以下、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下まで低減できる。フィルムまたはシート中の残留溶媒量を、1重量%以下まで低減することで、フィルムまたはシートの二次乾燥工程を省略することも可能である。

このようにして得られたフィルムまたはシートの膜厚は、1～1,000 μm 、好ましくは30～250 μm である。1 μm 未満では、強度が弱く実用に耐えない。一方、1,000 μm を超えると、残留溶媒の除去が困難となる場合がある。

【0063】

本発明において、環状オレフィン系重合体に加水分解性シリル基が含まれる場合はそれらが加水分解してシロキサン結合を形成し分子間もしくは分子内架橋するため、耐薬品性および寸法安定性に優れた線膨張率が小さい環状オレフィン系重合体系フィルムまたはシートが得られる。

以下に、処理するための具体的方法を例示する。

【0064】

本発明において環状オレフィン系重合体が加水分解性シリル基を有する場合は、それらが加水分解してシロキサン結合を形成するための反応を速やかに進行させ、また、強固な架橋構造を得るために、酸もしくは処理温度において酸を発生させる化合物を併用することが好ましい。係る化合物の具体例としては、下記のa)、b)、c)、d)群に属する化合物を挙げることができるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0065】

a) 塩酸やリン酸などの無機酸、酢酸やシュウ酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸。

b) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステルなどの亜リン酸エステルで、水蒸気の存在下、50～300℃に加熱することで加水

分解し、酸を発生する化合物。

c) 有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステル、p-トルエンスルホン酸のアルキル、シクロアルキル、アリールエステルなどで、水蒸気の存在下、50～300℃に加熱することで加水分解し、酸を発生する化合物。

【0066】

これら a)、b)、c) 群の化合物は、キャストイング用組成物に予め配合されていてフィルムまたはシート中に含有される。

なお、係る化合物をキャストイング用組成物に予め配合する場合、a) 群の酸を用いるとキャストイング用組成物中で架橋反応が進行してゲル化するので、b) または c) 群の化合物を用いることが好ましく、特に b) 群の化合物は少量で有効なので好ましい。

これら a)、b)、c) 群の化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0067】

上記 b) または c) 群の化合物をフィルムまたはシートに含有させる場合、本発明の環状オレフィン系重合体100重量部当たり、0.0001～5.0重量部、好ましくは0.001～2.0重量部の範囲でキャストイング用組成物に配合する。

さらに、スズ、アルミニウム、亜鉛、チタニウム、アンチモンなどの金属酸化物、アルコキサイド化合物、フェノキサイド化合物、 β -ジケトン化合物、アルキル化合物、ハロゲン化合物、有機酸塩化合物、リン酸塩化合物、亜リン酸塩化合物から選ばれた化合物をキャストイング用組成物に配合しフィルムまたはシートに含有させておくことも、架橋反応速度や架橋構造の点では有効である。ただし、これら化合物をキャストイング用組成物に配合すると、キャストイング用組成物中で架橋反応が進行してゲル化するので、キャストイング用組成物のポットライフの管理が必須となる。

【0068】

また、流延法以外の方法、例えば溶融押出法などにより得られた、残留溶媒量を含むフィルムまたはシートを、過熱水蒸気を含むガス組成物と接触させることで残留溶媒量を除去でき、必要に応じて架橋体とすることもできる。特に、ガラス転移温度が150℃以上の環状オレフィン系重合体のフィルムまたはシートには有効な処理方法である。

【0069】

本発明において、100～300℃の過熱水蒸気を含むガス（組成物）を得るための手段は特に限定されるものではないが、操作圧力が高くなるほど、または真空度が高くなるほど設備が大掛かりになりコスト的な問題が生じるので、0.01～0.5MPa、好ましくは0.05～0.2MPaの範囲の圧力でガス組成物を100～300℃に加温することが好ましい。過熱水蒸気を含むガスの温度が100℃未満では、温度が低すぎるため残溶剤の除去効率が悪い。一方、300℃を超えると、フィルムまたはシートが熱劣化する場合がある。また、過熱水蒸気を含むガスの圧力が0.01MPa未満あるいは、0.5MPaを超えると、処理設備が高額になり好ましくない。当該ガス温度は、好ましくは100～300℃、さらに好ましくは120～250℃、また、圧力は、好ましくは0.01～0.5MPa、さらに好ましくは0.05～0.2MPaである。また、過熱水蒸気を含むガス中の過熱水蒸気量の割合は10モル%以上、好ましくは30モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上である。

過熱水蒸気以外のガスとしては、フィルムまたはシートの特性を損なうことがなければ、特に限定されないが、窒素、アルゴンガスなど危険性の低いガスが好ましい。また、残留溶媒を低減させる目的で、残留している溶媒と親和性のあるガスを、10モル%以下添加することもできる。

【0070】

残留している溶媒と親和性のあるガスは、使用する溶媒によるが、

- a) メタノール、エタノール、プロピルアルコール、などのアルコール類
- b) アセトンなどのケトン類
- c) メチルエーテル、エチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル類
- d) 塩化メチレン、などのハロゲン化炭化水素

などの蒸気が挙げられる。

【0071】

本発明において、フィルムまたはシートを処理するために接触させるガス組成物の温度としては、通常、100～300℃、好ましくは120～250℃であるが、フィルムまたはシートに含まれる環状オレフィン系重合体の処理前のガラス転移温度（T_g）と同等もしくは低いことが好ましい。フィルムまたはシートに含まれる環状オレフィン系重合体の処理前のガラス転移温度（T_g）よりも高い温度で接触させると、フィルムまたはシートに変形が生じたり表面性が悪化したりすることがある。

上記高温のガス組成物とフィルムまたはシートを接触させる方法としては、特に限定されるものではなく、上記高温のガス組成物が満たされた空間に、フィルムまたはシートを通過させる。また、接触させる時間は、処理前のフィルムまたはシートに含有される添加物および残留溶媒量、処理温度により異なるが、通常0.5分～10時間である。さらに、係る接触はバッチ式で実施してもよく、連続式で実施してもよい。

【0072】

本発明においては、上記高温のガス組成物接触処理実施後、処理されたフィルムまたはシートを洗浄し乾燥してもよい。洗浄するにあたっては、通常、精製水もしくはメタノール、エタノールなどの炭素数1～3の精製されたアルコール、あるいはこれらの混合溶媒を用いることが多いが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0073】

本発明の方法により処理されたフィルムまたはシートは、光学部品用として有用であり、また、電子・電気部品、包装材料にも使用することができる。なかでも、TFT型LCD、STN型LCD、PDPなどの表示デバイスの基板などの部品、導光板、保護フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板などに用いられる。

【0074】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、環状オレフィン系重合体の分子量、ガラス転移温度、残溶媒量、膨潤度、線膨張率は、下記の方法で測定した。

【0075】

(1) 分子量

ウォーターズ(WATERS)社製150C型ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)装置で東ソー(株)製Hタイプカラムを用い、 α -ジクロロベンゼを溶媒として120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。

(2) ガラス転移温度

ガラス転移温度は動的粘弾性で測定される $\tan \delta$ (貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $\tan \delta = E'' / E'$) の温度分散のピーク温度で測定した。

動的粘弾性の測定はレオバイロンDDV-01FP (オリエンテック製) を用い、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が2.5 μm のものを用いて $\tan \delta$ のピーク温度を測定した。

(3) 残溶媒量分析

トルエン以外の残留溶媒量を測定する場合、1gのフィルムをトルエン20mlに溶解または膨潤させて、フィルム中の残留溶媒を抽出し、ガスクロマトグラフィー装置HP-5890 (ヒューレット・パッカード社製) にカラムとしてPoraplot Q (ヒューレット・パッカード社製) 装着して残留溶媒量を測定した。またフィルム中の残留トルエン量を測定する場合には、1gのフィルムをシクロヘキサン20mlに溶解または膨潤させて、前記同手法で測定、定量した。残留トルエン量を測定する場合は、1gのフィルムをアセトン20mlに溶解または膨潤させて、フィルム中の残留トルエンを抽出し、同装置を用いて残留トルエン量を測定した。

(4) 膨潤度

縦4cm、横4cmのフィルムを架橋前のフィルムが溶解する溶媒に3時間、25℃にて浸漬して、浸漬前後のフィルムの重量を測定して、下記式から求めた

膨潤度 (%) = (浸漬後の重量 / 浸漬前の重量) × 100

(5) 線膨張率の測定法

TMA (Thermal Mechanical Analysis) SS6100 (セイコーインスツルメント社製) を用い、試験形状として、膜厚 150 μm、縦 10 mm、横 10 mm にしたフィルム片を直立、固定し、プローブにより、1 g 重の荷重をかけた。

フィルムの熱履歴を除去するため、室温から 200℃まで 5℃/min. で一旦昇温した後、再度、室温から 5℃/min. で昇温し、50℃～150℃でのフィルム片の伸びの傾きから線膨張率を求めた。

【0076】

参考例 1 (未処理フィルム A の作製)

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン 750 ミリモル (70.5 g)、endo 含有量が 95% のトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー-8-エン 475 ミリモル (63.6 g)、5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-2-エン 25 ミリモル (6.4 g) を溶媒としてシクロヘキサン 562 g、塩化メチレン 141 g、分子量調節剤としてスチレン 15.0 ミリモルを 2,000 ml の反応容器に窒素下で仕込んだ。予めヘキサン溶液のオクタン酸 Ni を六フッ化アンチモン酸と -10℃ でモル比 1:1 で反応させ、副生する沈殿した Ni (SbF₆)₂ を除去し、トルエン溶液で希釈したオクタン酸 Ni の六フッ化アンチモン酸変性体を Ni 原子として 0.25 ミリモル、トリエチルアルミニウム 2.50 ミリモル、三フッ化ホウ素エチルエーテラート 0.75 ミリモルを仕込み、重合を行った。15℃ で 3 時間重合を行い、メタノールで重合を停止した。単量体の重合体への転化率は 85% であった。

【0077】

重合体溶液に水 660 ml、乳酸 47.5 ミリモルを加えて、攪拌、混合して触媒成分と反応させ、重合体溶液と水を静止分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去した重合体溶液を 3 L のイソプロピルアルコールに入れて重合体を凝固し、未反応単量体と残る触媒残さを除去した。凝固した重合体を乾燥し、

重合体Aを得た。

【0078】

重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体A中のトリシクロ [5. 2. 1. 02,6] デカー 8-エンに由来する構造単位の割合は35モル%、であった。5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン に由来する構造単位の割合は2. 0モル%であった。重合体Aのポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は142, 000、重量平均分子量 (M_w) は284, 000で、 M_w/M_n は2. 0であった。また、重合体Aのガラス転移温度は390℃であった。

【0079】

重合体A 10 gを、メチルシクロヘキサン10 mLと、トルエン40 mLの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] およびトリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) ホスファイトをそれぞれ、重合体100重量部に対して0. 6重量部、亜リン酸トリブチルを重合体100重量部に対して、0. 05重量部を添加した。

この重合体溶液を孔径10 μ mのメンブランフィルターで濾過し、異物を除去した後、25℃でポリエステルフィルム上にキャストし、徐々に雰囲気のを80℃まで上げ、溶媒を蒸発させその後剥離して、フィルム中の残留溶媒が10重量%で膜厚が100 μ mの未処理フィルムAを得た。

【0080】

参考例2 (未処理フィルムBの作製)

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン 750ミリモル (70. 5 g)、endo含有量が95%のトリシクロ [5. 2. 1. 02,6] デカー 8-エン 450ミリモル (60. 3 g)、5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン 50ミリモル (12. 8 g)を用いた以外は参考例1と同様の方法で重合を行い重合体Bを得た。単量体の重合体への転化率は83%であった。

【0081】

重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体B中のトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー 8-エンに由来する構造単位の割合は33モル%、であった。5-トリエトキシシリル-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン に由来する構造単位の割合は3.9モル%であった。重合体Bのポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は135,000、重量平均分子量 (M_w) は271,000で、 M_w/M_n は2.0であった。また、重合体Bのガラス転移温度は389℃であった。

【0082】

重合体B 10 gを、p-キシレン 50 mLに溶解した以外は未処理フィルムAと同様の方法でフィルム中の残留溶媒が12重量%で膜厚が110 μ mの未処理フィルムBを得た。

【0083】

参考例3 (未処理フィルムCの作製)

300ミリリットルのガラス製耐圧ビンに窒素雰囲気下で溶媒のトルエン 80ミリリットル、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー 3-エンを165ミリモル、5-トリエトキシシリル-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプター 2-エン 5ミリモル、分子量調節剤の1-ヘキセンを42.5ミリモル仕込み、さらに触媒成分としてトリエチルアルミニウムを0.119ミリモル、六塩化タングステンのメタノール変性物 [メタノール/タングステン=3 (モル/モル)] を0.017ミリモルの順に加えた。80℃で2時間重合を行い、メタノールで重合を停止した。単量体の開環重合体への転化率は97%であった。重合反応溶液へ水 660 ml および乳酸 47.5ミリモルを加えて攪拌した後、静置分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去し、重合反応溶液を3リットルのイソプロパノールに加えて開環重合体を凝固することで未反応単量体を除去し、真空下、50℃で15時間乾燥し、開環重合体Cを得た。開環重合体Cのベンゼン- d_6 中における270 MHz 1H -NMRスペクトルより、8-メチル-8-メトキシカルボニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカー 3-エンに由来する構造単位の含有量は98モル%と定量された (メトキシカルボニル基に基づく3.2~3.6 ppmの吸収

と、二重結合に隣接する水素に基づく 5.4 ~ 5.8 ppm の吸収との比から算出した。) 。5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2.2.1] ヘプター-2-エンに由来する構造単位の割合は 2.0 モル% であった。

【0084】

500 ミリリットルのステンレス製耐圧反応器中へ、上記で得られた開環重合体 C15 グラムをトルエン 200 グラムに溶解させた溶液と、カルボニルクロロヒドリドトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] をルテニウム原子換算で 70 ppm 加え、水素圧 10 MPa で 140 °C、4 時間、水素化反応を行った。得られた水素化された開環重合体の溶液を乳酸水溶液で脱触後、イソプロピルアルコールにて凝固し、水素添加された開環重合体 CH を得た。¹H-NMR 測定から求められた水素化率は 99.7% であった。(水素化率はメトキシカルボニル基に基づく 3.2 ~ 3.6 ppm の吸収と、水素化されずに残った開環重合体の二重結合に隣接する水素に基づく 5.4 ~ 5.8 ppm の吸収との相対比から算出した。) 5-トリエトキシシリル-ビシクロ [2.2.1] ヘプター-2-エンに由来する構造単位の割合は 2.0 モル% であった。また、開環重合体 CH のポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は 19,000、重量平均分子量 (M_w) は 75,000、M_w/M_n は 3.7 であった。またそのガラス転位温度は 168 °C であった。

【0085】

10 グラムの水素添加された開環重合体 CH をトルエン 35.5 グラムに溶解し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] およびトリス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイトを重合体 100 重量部に対して、それぞれ 0.5 重量部を添加した。さらに亜リン酸トリブチルを重合体 100 重量部に対して、0.05 重量部を添加した。この重合体溶液をキャストして、フィルム中の残留溶媒が 13 重量% で膜厚が 100 μm のフィルム C を作製した。

【0086】

参考例 4 (未処理フィルム D の作製)

単量体としてビシクロ [2.2.1] ヘプター-2-エン 750 ミリモル (7

0.5 g)、endo含有量が95%のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-エン 500ミリモル(66.9 g)、を溶媒としてシクロヘキサン562 g、塩化メチレン141 g、分子量調節剤としてスチレン 15.0ミリモルを2,000 mlの反応容器に窒素下で仕込んだ。予めヘキサン溶液のオクタン酸Niを六フッ化アンチモン酸と-10℃でモル比1:1で反応させ、副生する沈殿したNi(SbF₆)₂を除去し、トルエン溶液で希釈したオクタン酸Niの六フッ化アンチモン酸変性体をNi原子として0.25ミリモル、トリエチルアルミニウム2.50ミリモル、三フッ化ホウ素エチルエーテラート0.75ミリモルを仕込み、重合を行った。15℃で3時間重合を行い、メタノールで重合を停止した。単量体の重合体への転化率は85%であった。

【0087】

重合体溶液に水 660 ml、乳酸 47.5ミリモルを加えて、攪拌、混合して触媒成分と反応させ、重合体溶液と水を静置分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去した重合体溶液を3 Lのイソプロピルアルコールに入れて重合体を凝固し、未反応単量体と残る触媒残さを除去した。凝固した重合体を乾燥し、重合体Dを得た。

【0088】

重合体溶液中の未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析から、重合体D中のトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカー8-エンに由来する構造単位の割合は37モル%、であった。重合体Dのポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)は153,000、重量平均分子量(M_w)は302,000で、M_w/M_nは2.0であった。また、重合体Dのガラス転移温度は39.8℃であった。

【0089】

重合体D 10 gを、メチルシクロヘキサン10 mLと、トルエン40 mLの混合溶媒に溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルーテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]およびトリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイトをそれぞれ、重合体100重量部に対して0.6重量部を添加した。

この重合体溶液を孔径10 μmのメンブランフィルターで濾過し、異物を除去

した後、25℃でポリエステルフィルム上にキャストし、徐々に雰囲気温度を80℃まで上げ、溶媒を蒸発させその後剥離して、フィルム中の残留溶媒が11重量%で膜厚が100 μ mの未処理フィルムDを得た。

【0090】

実施例 1

ステンレス製密閉容器に縦5cm横3cmの未処理フィルムAを入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を150℃に保ち、15分の乾燥と架橋反応を行った。この処理を行ったフィルムA-1の評価結果を表1に示す。

【0091】

実施例 2

実施例1にて、過熱水蒸気による処理時間を60分とする以外は実施例1と同様の方法で処理フィルムA-2を得た。フィルムA-2の評価結果を表1に示す。

【0092】

実施例 3

実施例1にて、過熱水蒸気温度を200℃とする以外は実施例1と同様の方法でフィルムA-3を得た。フィルムA-3の評価結果を表1に示す。

【0093】

実施例 4

実施例1にて、過熱水蒸気温度を200℃とし、処理時間60分とする以外は実施例1と同様の方法でフィルムA-4を得た。フィルムA-4の測定結果を表1に示す。

【0094】

比較例 1

ステンレス製の耐圧密閉容器に縦5cm横3cmの未処理フィルムAを入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、0.48MPaの飽和水蒸気を用いて内温を150℃に保ち、60分の架橋反応を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムA-5を得た。フィルムA-5の評価結果を表1に示す。

【0095】

実施例 5

ステンレス製密閉容器に縦5cm横3cmの未処理フィルムBを入れ、容器内を窒素置換した。その後、200℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を200℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理を行ったフィルムB-1の評価結果を表1に示す。

【0096】

比較例 2

順風乾燥器に縦5cm横3cmの未処理フィルムBを入れ、乾燥空気にて200℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムB-2を得た。フィルムB-2の評価結果を表1に示す。

【0097】

実施例 6

ステンレス製密閉容器に縦5cm横3cmの未処理フィルムCを入れ、容器内を窒素置換した。その後、150℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を150℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理を行ったフィルムC-1の評価結果を表1に示す。

【0098】

比較例 3

順風乾燥器に縦5cm横3cmの未処理フィルムCを入れ、乾燥空気にて150℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムC-2を得た。フィルムC-2の評価結果を表1に示す。

【0099】

実施例 7

ステンレス製密閉容器に縦5cm横3cmの未処理フィルムDを入れ、容器内を窒素置換した。その後、200℃、大気圧の過熱水蒸気を用いて内温を200℃に保ち、60分の乾燥を行った。この処理を行ったフィルムD-1の評価結果を表1に示す。

【0100】

比較例 4

順風乾燥器に縦5cm横3cmの未処理フィルムDを入れ、乾燥空気にて200℃に一定に保ち、60分の乾燥を行った。この処理で得られたフィルムを後100℃で2時間真空乾燥し、処理されたフィルムD-2を得た。フィルムD-2の評価結果を表1に示す。

【0101】

【表1】

	フィルムNo	架橋雰囲気	圧力 (MPa)	温度 (℃)	時間 (分)	残溶媒 (%)	膨潤度 (%)	線膨張率 ppm/℃
	A	未処理				10	溶解	75
実施例 1	A-1	過熱水蒸気	0.1	150	15	0.9	350	53
実施例 2	A-2				60	0.5	220	52
実施例 3	A-3			200	15	0.7	210	53
実施例 4	A-4				60	0.4	180	50
比較例 1	A-5	飽和水蒸気	0.48	150	60	3.2	230	57
	B	未処理				12	溶解	78
実施例 5	B-1	過熱水蒸気	0.1	200	60	0.3	210	49
比較例 2	B-2	乾燥空気	0.1	200	60	3.4	溶解	65
	C	未処理				13	溶解	75
実施例 6	C-1	過熱水蒸気	0.1	150	60	0.7	230	55
比較例 3	C-2	乾燥空気	0.1	150	60	4.5	溶解	72
	D	未処理				11	溶解	65
実施例 7	D-1	過熱水蒸気	0.1	150	60	0.7	溶解	54
比較例 4	D-2	乾燥空気	0.1	150	60	5.1	溶解	58

【0102】

実施例1～6より明らかなように、本発明の方法で処理された加水分解性シリル基を有する環状オレフィン系重合体を含むフィルムは、乾燥空気を使用した通常の乾燥方法により処理されたフィルムに比べて（比較例2および3）残留溶媒量が少なく線膨張係数が小さいばかりでなく、架橋されているために、通常溶解する溶媒に対しても膨潤するだけで溶解せず、耐薬品性が向上している。なお、比較例1の飽和水蒸気による処理でも、架橋が形成されて耐薬品性は向上しているが、本発明の処理により得られたフィルムに比べて残留溶媒量が多い。

一方、実施例7においては、加水分解性シリル基を有さない環状オレフィン系

重合体を用いたフィルムであるため、本発明の処理を実施しても架橋が形成されず耐薬品性の向上は認められなかったが、残留溶媒の低減効果が顕著であることは比較例 4 との対比で明らかである。

【0103】

【発明の効果】

本発明の方法により、短時間、低圧下で架橋度の高い、残留溶媒の少ない必要に応じて架橋された環状オレフィン系重合体組成物を含むフィルムまたはシートが得られる。これらフィルムまたはシートは、線膨張率が小さく、耐溶剤性及び寸法安定性に優れる。また、これらフィルムまたはシートは、TFT型LCD、STN型LCD、PDPなどの表示デバイス用基板、導光板、保護フィルム、位相差フィルム、タッチパネル、透明電極基板、CD、MD、DVDなどの光学記録基板などの光学材料用途や電子・電気部品に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残留溶媒を除去することで、線膨張率が小さく、寸法安定性に優れる環状オレフィン系重合体を含むフィルムまたはシートを得るための処理方法を提供する。

【解決手段】 環状オレフィン系重合体を含むフィルムまたはシートを、100～300℃の過熱水蒸気を含むガスに接触させることにより、フィルムまたはシート中の残留溶媒を除去し、線膨張率が小さく、寸法安定性に優れるフィルムまたはシートが得られる。また、該環状オレフィン系重合体が加水分解性のシリル基を有する場合には、そのフィルムまたはシートに同処理を施すことで、さらに線膨張率が小さく、寸法安定性に優れるだけでなく、耐薬品性も有するフィルムまたはシートが得られる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏名 J S R 株式会社